

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-186201

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
B24B 37/00  
C09K 3/14

(21)Application number : 09-347898

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1997

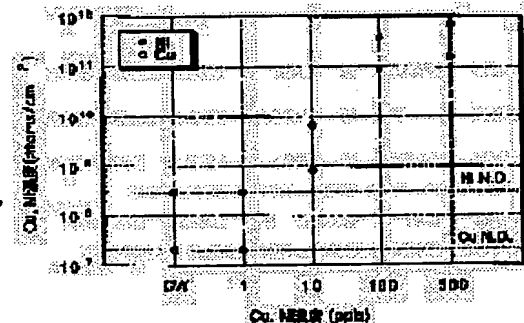
(72)Inventor : FUKAMI TERUAKI  
TAKAKU TSUTOMU

## (54) ABRASIVE FOR POLISHING SEMICONDUCTOR SILICON WAFER AND METHOD OF POLISHING

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an abrasive used to polish semiconductor silicon wafers, the main ingredient of which is a silica-containing abrasive, and which does not require cost-consuming pure abrasive and does not cause metal contamination during the polishing process, by controlling the concentration of copper and of nickel in the total amount of the abrasive to a specified value for each, respectively.

**SOLUTION:** A silica-containing abrasive having copper and nickel concentrations in the abrasive are 0.01-1 ppb, respectively, is used. Evaluation of polished sample wafers is performed by thermally processing the sample wafers after making a specified treatment on the polished surface of the polished wafers to collect the copper and the nickel that have been diffused to the inside of each wafer to the surface, and subsequently decomposing the thermal oxide film on the polished surface in vapor phase to analyze the composition with a specified method. In this way, overall contamination levels in the wafers are evaluated. The result indicates that the contamination level of copper and of nickel in the polished wafers are suppressed to those of an etched wafer CW, by controlling the copper and the nickel concentrations in the abrasive to lower than 1 ppb.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3219142

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration] 10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right] 12.02.2003

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-186201

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304 6 2 2 B
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00 H
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14 5 5 0 H

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-347898

(22) 出願日 平成9年(1997)12月17日

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 深見 輝明

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150 信越半導体株式会社半導体白河研究

所内

(72) 発明者 高久 勉

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150 信越半導体株式会社半導体白河研究

所内

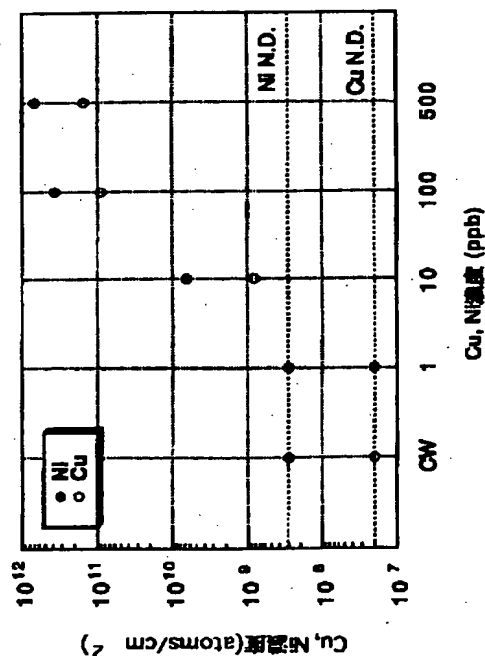
(74) 代理人 弁理士 石原 留二

(54) 【発明の名称】 半導体シリコンウエーハ研磨用研磨剤及び研磨方法

(57) 【要約】

【課題】 コスト的に過剰となる研磨剤の高純度化を避け、なおかつ研磨加工中の半導体ウエーハへの金属汚染、特に銅、ニッケル汚染を引き起こさないようにした半導体シリコンウエーハ研磨用研磨剤及び研磨方法を提供する。

【解決手段】 シリカ含有研磨剤を主成分とし、研磨剤の総量に対してCu濃度及びNi濃度が各々0.01~1ppbであることを特徴とする半導体シリコンウエーハ研磨用研磨剤。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリカ含有研磨剤を主成分とし、研磨剤の総量に対してCu濃度及びNi濃度が各々0.01~1ppbであることを特徴とする半導体シリコンウェーハ研磨用研磨剤。

【請求項2】シリカ含有研磨剤がコロイダルシリカ研磨剤である請求項1記載の半導体シリコンウェーハ研磨用研磨剤。

【請求項3】請求項1又は2記載の半導体シリコンウェーハ研磨用研磨剤を用い、半導体シリコンウェーハを研磨するに際し、当該研磨剤のpHを10~11に保ちながら研磨することを特徴とする半導体シリコンウェーハの研磨方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、研磨加工時における半導体シリコンウェーハ（以下、単にウェーハ、半導体ウェーハ又はシリコンウェーハということがある）への金属汚染、特にCu、Ni汚染を防ぐことができるようにした半導体シリコンウェーハ研磨用研磨剤及び研磨方法に関する。

## 【0002】

【関連技術】一般に、半導体ウェーハの製造方法は、単結晶インゴットをスライスして薄円板状のウェーハを得るスライス工程と、該スライス工程によって得られたウェーハの割れ、欠けを防止するためにその外周部を面取りする面取り工程と、この面取りされたウェーハを平面化するラッピング工程と、面取り及びラッピングされたウェーハに残留する加工歪みを除去するエッチング工程と、このエッチングされたウェーハ表面を鏡面化する研磨工程と、研磨されたウェーハを洗浄してこれに付着した研磨剤や異物を除去する洗浄工程とから構成されている。

【0003】前記研磨工程は、一般に、微細なSiO<sub>2</sub>、砥粒をpH=9~12程度のアルカリ水溶液中にコロイド状に分散させたシリカ含有研磨剤が用いられ、SiO<sub>2</sub>による機械的作用と、アルカリ溶液によりシリコンをエッチングする化学的作用の複合作用により研磨される。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このアルカリ性のシリカ含有研磨剤には金属不純物が含まれている。シリカ含有研磨剤中に含まれる金属不純物としてはニッケル、クロム、鉄、銅などがあげられる。

【0005】このような金属不純物がシリカ含有研磨剤中に含まれる原因は、通常SiO<sub>2</sub>の原料として天然石英を使用しているためである。そこでこのシリカ含有研磨剤の高純度化を図るには、一般的には、その原料として合成石英を用いることが行われるが、天然石英に比べコストが上昇するという欠点がある。

【0006】そこで、天然石英からSiO<sub>2</sub>を製造する途中で、陽イオン交換樹脂により純度を上げる対策が実施されている。この陽イオン交換樹脂を用いることにより、合成石英より低コストで、しかも天然石英から直接製造したSiO<sub>2</sub>よりも高純度のSiO<sub>2</sub>を製造することができるとされている。

【0007】しかし、このようにして製造されたSiO<sub>2</sub>を用いたシリカ含有研磨剤を用いても銅やニッケル起因と思われる汚染が発生することが判明した。

10 【0008】本発明者らが、このような金属不純物を含んだシリカ含有研磨剤を用いる半導体シリコンウェーハの研磨加工について検討を続けたところ、シリカ含有研磨剤中に存在する金属、特に銅、ニッケルが研磨加工中にウェーハ内部に深く拡散し、ウェーハ品質を劣化させ、該ウェーハによって形成された半導体デバイスの特性を著しく低下させるという事実が明らかとなった。しかし、銅、ニッケル以外の重金属は、研磨後、洗浄をすれば除去でき、ウェーハ内部に汚染を生じることが少ないこともわかった。

20 【0009】つまり、銅やニッケルの濃度を極力除去することが必要であるが、前述した陽イオン交換樹脂による処理だけでは不十分であり、更に他の高純度化の対策を実施する必要があることが判明した。しかし、更なる高純度化のための施策を実施することは、シリカ含有研磨剤の製造コストの上昇を必然的に伴うという問題が生じた。

30 【0010】本発明者らは、上記した従来技術の問題点に鑑み、シリカ含有研磨剤中に許容されるべき銅、ニッケル濃度を明らかにする必要があるのではと考え、シリカ含有研磨剤中の重金属濃度と研磨加工中の金属汚染との関係について鋭意検討した結果、シリカ含有研磨剤中の重金属、特に銅、ニッケル濃度を1ppb以下に管理し研磨することによって、銅、ニッケル汚染を防ぐことが出来、さらにシリカ含有研磨剤のpHを11以下に保ちながら研磨することにより一層効果的に金属汚染を防止することが出来ることを見出し、本発明に到達したものである。

40 【0011】本発明は、コスト的に過剰となる研磨剤の高純度化を避け、なおかつ研磨加工中の半導体ウェーハへの金属汚染、特に銅、ニッケル汚染を引き起こさないようにした半導体シリコンウェーハ研磨用研磨剤及び研磨方法を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の半導体シリコンウェーハ研磨用研磨剤は、シリカ含有研磨剤を主成分とし、研磨剤の総量に対してCu濃度及びNi濃度が各々0.01~1ppbであることを特徴とする。具体的には研磨剤供給用タンク内の研磨剤の総量に対して、Cu濃度及びNi濃度を各々50 0.01~1ppbに管理しておけばよい。Cu、Ni

は存在しないほうが好ましいが、製造コストを考慮すると、これらの濃度は、0.01ppb以上で十分である。シリカ含有研磨剤としては、コロイダルシリカ研磨剤を用いることができる。

【0013】本発明の半導体シリコンウェーハの研磨方法においては、上記した半導体シリコンウェーハ研磨用研磨剤を用い、半導体シリコンウェーハを研磨するに際し、当該研磨剤のpHを10~11に保ちながら研磨する態様を採用するのがより好適である。pHが10に達しないと研磨速度が著しく低下し、生産性上好ましくない。

【0014】本発明方法においては、研磨剤中の銅、ニッケル濃度が各々0.01~1ppbであるシリカ含有研磨剤を用い、好ましくはpHを10~11とすることで、研磨中に半導体シリコンウェーハ中の銅、ニッケル汚染が抑制できるものである。

【0015】後述する実験例1及びその結果を示す図2から明らかなように、研磨剤のpHが高くなるほどウェーハは銅、ニッケル汚染を受けやすくなる。

【0016】図2から明らかなようにpHが高いほど汚染されやすいことがわかった。また、銅、ニッケル濃度を1ppb以下にすることで汚染が著しく減少した。しかし、銅、ニッケル濃度が1ppb以下であってもpH11以上であると汚染されやすくなる。一方、研磨速度はpHが10以下であると著しく低下することから、pHは高いほうが好ましい。これらを考慮すると、pHは10~11で行うことが最も好ましい。

【0017】これまで研磨剤に含まれている重金属は、その後の洗浄で除去できるとされていたため、これまでそれほど重要視して管理されていなかった。現に市販品の研磨剤原液中には銅、ニッケルがそれぞれ30~50ppb程度含まれているものもある。

【0018】本発明では、銅、ニッケルの濃度を管理し、その濃度が0.01~1ppbになるようにし、かつpHが10~11になるような態様で研磨を行うものである。研磨剤中の銅、ニッケル濃度の調整法としては、その濃度調整が可能であればいかなる方法も適用できるもので、特に限定されるものではない。

【0019】例えば、研磨剤供給タンク内で市販のシリカ含有研磨剤を金属を含まない純水等で希釈し、その濃度を0.01~1ppbに管理する方法や陽イオン交換樹脂による従来の方法を複数回繰り返し、0.01~1ppbに純度を上げる方法などが適用できる。

【0020】しかし、銅、ニッケル濃度が0.01~1ppbになればそれ以上の高純度化は作業上、及びコスト面で過剰となるため不要である。このように管理された研磨剤を使用することでウェーハ中に汚染される金属の防止が行われる。

【0021】

【実施例】以下に本発明の実施例をあげてさらに具体的

に説明する。

【0022】図3は本発明の実施例及び比較例に使用した研磨装置を示す側面図である。図3において、研磨装置10は、回転定盤12とウェーハホルダー13と研磨剤供給装置14からなっている。回転定盤12は回転定盤本体15を有し、その上面には研磨パッド16が貼付してある。回転定盤12は回転軸17により所定の回転速度で回転される。ウェーハホルダー13は真空吸着等によりその下面にウェーハWを保持し、回転シャフト18により回転されると同時に所定の荷重で研磨パッド16にウェーハWを押しつける。研磨剤供給装置14は研磨剤供給タンク（不図示）より所定の流量で研磨剤19を研磨パッド16上に供給し、この研磨剤19がウェーハWと研磨パッド16の間に供給されることによりウェーハWが研磨される。

【0023】実施例1及び比較例1~3（研磨剤中の銅及びニッケル濃度とウェーハ汚染レベルとの関係）

試料ウェーハ：チョクラスキー（CZ）法で製造した、p型、結晶方位<100>、150mmφ、シリコンウェーハ

研磨パッド：不織布（ベアロタイプ）、硬度70（アスカC硬度）

研磨剤：陽イオン交換樹脂により金属不純物を除去した2wt%のSiO<sub>2</sub>を含むコロイダルシリカ原液を用い、純水で10倍に希釈したコロイダルシリカ研磨剤の希釈液を用いた。この研磨剤中のCu、Ni濃度はそれぞれ約0.01ppb以下であった。

研磨荷重：350g/cm<sup>2</sup>

研磨時間：10分

【0024】上記研磨条件において、コロイダルシリカ研磨剤の希釈液に銅またはニッケルの標準溶液を添加し、1ppb（実施例1）、10ppb（比較例1）、100ppb（比較例2）、500ppb（比較例3）の銅またはニッケルを含む希釈研磨剤を調製した。この研磨剤に水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを11にし、図3に示した研磨装置を用いてこの希釈研磨剤によって試料ウェーハ（各2枚）を研磨した。pH調整用の水酸化ナトリウム水溶液は微量であるため、研磨中のCu、Ni濃度は供給タンク内とほぼ同じである。

【0025】研磨した試料ウェーハの評価は次のように行った。ウェーハ内に拡散しているNi、Cuをウェーハ表面に集める為、研磨した試料ウェーハの研磨面にサンドブラスト処理を施して洗浄を施した後、試料ウェーハを450℃で30分熱処理した。その後、研磨された面の熱酸化膜をフッ酸蒸気で気相分解し、これをフッ酸液滴で回収、ICP-MS（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）法により分析した。このような評価方法によりウェーハ全体の汚染レベルを評価した。

【0026】その結果を図1に示す。図1から明らかな

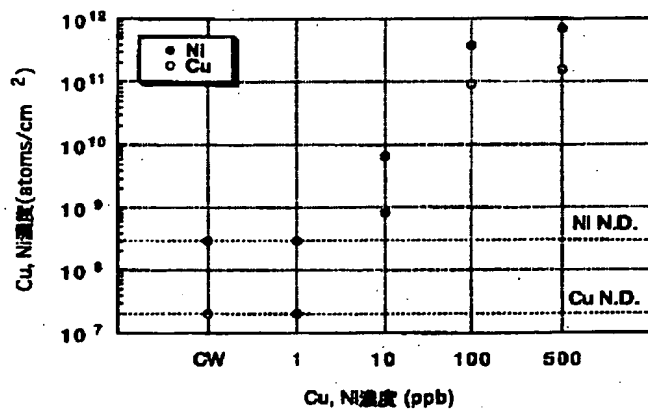
ように、コロイダルシリカ研磨剤中の銅またはニッケル濃度を1ppb以下とすることにより、研磨ウェーハの銅、ニッケル汚染レベルをエッチドウェーハレベル(図中のCW)に抑制することが判る。なお、エッチドウェーハとは研磨していないサンプル、つまり研磨による汚染を受けていないリファレンスサンプルで、もともとのウェーハに入っている銅、ニッケルのレベルを示すものである(N. D. : 検出下限)。

【0027】実験例1(研磨剤のpHとウェーハ汚染レベルとの関係)

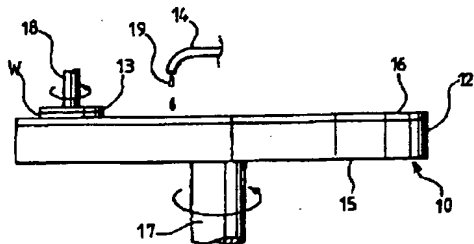
実施例1と同様の研磨条件において、コロイダルシリカ研磨剤の希釈液に銅及びニッケルの標準溶液を添加し、各々100、300ppbの銅、ニッケルを含む希釈研磨剤を調製した。この研磨剤に水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10.5から12.5まで変化させた。図3に示した研磨装置を用いてこれら希釈研磨剤によって試料ウェーハ(各2枚)を研磨した。

【0028】その結果を図2に示す。希釈研磨剤のpHが上昇するにしたがって、ウェーハの銅またはニッケル汚染レベルが上昇している。したがって、研磨剤中の銅またはニッケル濃度が1ppb以下であっても研磨剤のpHが11を超えると銅またはニッケル汚染が発生する\*

【図1】



【図3】



\*可能性が大きくなり、研磨剤pHは11以下に抑える必要がある。

【0029】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明によれば、ウェーハの研磨加工時の金属イオンによるウェーハ中への汚染、とくに銅、ニッケル汚染を抑制することができるという効果が達成される。

【図面の簡単な説明】

10 図1 実施例1に示した研磨剤中の銅またはニッケル濃度と、この研磨剤で研磨した試料ウェーハの銅またはニッケル汚染レベルを示すグラフである。

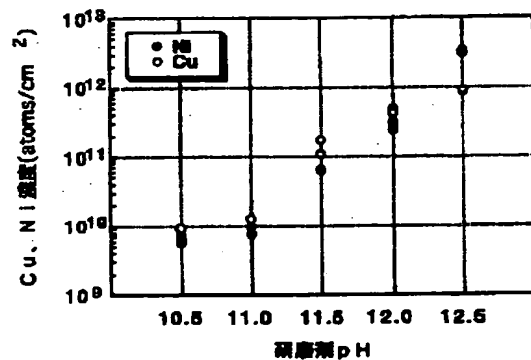
図2 実験例1に示した研磨剤のpHと研磨された試料ウェーハの銅またはニッケル汚染レベルを示すグラフである。

図3 本発明の実施例及び実験例に使用した研磨装置を示す側面図である。

【符号の説明】

10 : 研磨装置、12 : 回転定盤、13 : ウェーハホルダー、14 : 研磨剤供給装置、15 : 回転定盤本体、16 : 研磨パッド、17 : 回転軸、18 : 回転シャフト、19 : 研磨剤、W : ウェーハ

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成10年12月7日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】図2から明らかなようにpHが高いほど汚

染されやすいことがわかった。また、銅、ニッケル濃度を1ppb以下にすることで汚染が著しく減少した。しかし、銅、ニッケル濃度が1ppb以下であってもpH11を超えると汚染されやすくなる。一方、研磨速度はpHが10未満であると著しく低下することから、pHは高いほうが好ましい。これらを考慮すると、pHは10～11で行うことが最も好ましい。

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**